

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520060153253

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金、银纳米晶体的可控合成及性质研究

Well-Defined Synthesis and Properties of Gold and Silver

Nanocrystals

马 艳 芸

指导教师姓名: 谢 兆 雄 教授

郑 兰 荪 教授

夏 幼 南 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 4 月

论文答辩日期: 2011 年 5 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 4 月



# **Well-Defined Synthesis and Properties of Gold and Silver Nanocrystals**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partical Fulfillment  
of the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

**Yan-Yun Ma**

Supervised by

**Prof. Zhao-Xiong Xie**

**Prof. Lan-Sun Zheng**

**Prof. You-Nan Xia**

Department of Chemistry

Xiamen University

April, 2011

---

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

# 目 录

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 贵金属纳米材料概述 .....	1
1.1.1 贵金属纳米材料简介 .....	1
1.1.2 贵金属纳米材料的分类 .....	1
1.1.3 贵金属纳米材料的基本性质和应用 .....	2
1.2 贵金属纳米晶的结构特点 .....	4
1.3 贵金属纳米晶可控合成的意义 .....	5
1.3.1 尺寸对贵金属纳米晶性质的影响 .....	5
1.3.2 形貌对贵金属纳米晶性质的影响 .....	6
1.3.2.1 对催化性质的影响 .....	6
1.3.2.2 对表面等离子共振性质的影响 .....	8
1.3.3 组成和结构对贵金属纳米晶性质的影响 .....	11
1.4 贵金属纳米晶可控合成的现状 .....	11
1.4.1 合成方法综述 .....	11
1.4.2 合成结果小结 .....	13
1.5 如何实现贵金属纳米晶的可控合成 .....	16
1.5.1 对尺寸的控制 .....	17
1.5.2 对形貌的控制 .....	18
1.6 本论文的选题依据和研究内容 .....	21
参考文献 .....	233
第二章 具有高指数晶面的 24 面体金纳米晶的可控合成 .....	39
2.1 前言 .....	39
2.2 实验部分 .....	40

2.2.1 实验试剂.....	40
2.2.2 实验方法.....	40
2.2.3 仪器表征.....	40
2.2.4 电化学性质测试.....	41
<b>2.3 实验结果与讨论 .....</b>	<b>41</b>
2.3.1 24 面体金纳米晶的形貌和结构表征.....	41
2.3.2 24 面体金纳米晶的光学性质.....	45
2.3.3 表面活性剂 CTAC 对产物形貌的影响 .....	47
<b>2.4 本章小结 .....</b>	<b>48</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>49</b>
<b>第三章 削角十面体金纳米晶的控制合成 .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 前言 .....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 实验部分 .....</b>	<b>56</b>
3.2.1 实验试剂.....	56
3.2.2 实验方法.....	56
3.2.3 仪器表征.....	57
<b>3.3 实验结果与讨论 .....</b>	<b>57</b>
3.3.1 削角十面体金纳米晶的生长过程.....	57
3.3.2 削角十面体金纳米晶的形貌和结构表征.....	60
3.3.3 金种和油胺的作用.....	63
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>65</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>66</b>
<b>第四章 疏水体系中小尺寸银纳米立方体的合成 .....</b>	<b>73</b>
<b>4.1 前言 .....</b>	<b>73</b>
<b>4.2 实验部分 .....</b>	<b>74</b>
4.2.1 实验试剂.....	74
4.2.2 实验方法.....	74
4.2.3 仪器表征.....	75
<b>4.3 实验结果与讨论 .....</b>	<b>76</b>
4.3.1 未引入氧化刻蚀的多重孪晶银纳米晶的形貌和结构表征.....	76

4.3.2 引入氧化刻蚀的单晶银纳米晶的形貌和结构表征.....	77
4.3.3 银纳米立方体的生长机制：氧化刻蚀.....	80
4.3.4 刻蚀剂用量对产物的影响.....	82
<b>4.4 本章小结 .....</b>	<b>83</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>84</b>
<b>第五章 金-银核壳结构纳米立方体的可控合成及其光学性质 .....</b>	<b>87</b>
<b>5.1 前言 .....</b>	<b>87</b>
<b>5.2 实验部分 .....</b>	<b>89</b>
5.2.1 实验试剂.....	89
5.2.2 实验方法.....	89
5.2.2.1 金纳米晶种 (~11 nm) 的合成 .....	89
5.2.2.2 用 CTAC-Au seeds 生长银纳米立方体 .....	90
5.2.2.3 用 CTAB-Au seeds 生长银纳米立方体 .....	90
5.2.2.4 内部含有金种的中空纳米结构的合成.....	91
5.2.3 仪器表征.....	91
<b>5.3 实验结果与讨论 .....</b>	<b>91</b>
5.3.1 尺寸可控的金核银壳纳米立方体的合成及其形貌和结构表征.....	91
5.3.2 两种表面活性剂 (CTAB vs. CTAC) 对合成的影响 .....	94
5.3.2.1 CTAB 对合成银纳米立方体的影响 .....	94
5.3.2.2 CTAB 对合成金种的影响 .....	96
5.3.2.3 用 CTAB-Au seeds 合成银纳米立方体 .....	97
5.3.2.4 小结两种表面活性剂 (CTAB vs. CTAC) 对合成的影响 .....	98
5.3.3 金核银壳纳米立方体的光学性质.....	99
5.3.3.1 测定金核 LSPR 性质完全被屏蔽时的临界壳层厚度.....	99
5.3.3.2 DDA 理论计算所用金核银壳结构模型的构建.....	101
5.3.3.3 大于 20 nm 金核银壳纳米立方体的光学性质 .....	102
5.3.3.4 金核银壳纳米立方体的边长和其 LSPR 主峰位置的关系.....	104
5.3.4 金核银壳纳米立方体结构的进一步转化.....	105
5.3.4.1 金核银壳纳米立方体转化为含有金种的中空纳米结构.....	105
5.3.4.2 金核银壳纳米立方体溶解银壳后转化为金种.....	107

5.4 本章小结 .....	108
参考文献 .....	109
<b>第六章 花状氧化亚铜微/纳米晶体的孪晶结构本质 .....</b>	<b>115</b>
6.1 前言 .....	115
6.2 实验部分 .....	116
6.2.1 实验试剂 .....	116
6.2.2 实验方法 .....	117
6.2.2.1 三电极和电解液的制备 .....	117
6.2.2.2 电化学沉积法制备 $\text{Cu}_2\text{O}$ 微/纳米晶体 .....	117
6.2.3 实验用仪器和表征仪器 .....	118
6.3 实验结果与讨论 .....	118
6.3.1 通过改变电解液浓度控制合成具有不同形貌的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 微/纳米晶体 ..	118
6.3.2 通过改变电流密度控制合成具有不同形貌的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 微/纳米晶体 .....	119
6.3.3 探究花状 $\text{Cu}_2\text{O}$ 微/纳米晶体的结构本质 .....	121
6.3.4 探究花状 $\text{Cu}_2\text{O}$ 微/纳米晶体的形成机制 .....	126
6.4 本章小结 .....	128
参考文献 .....	129
<b>总结与展望 .....</b>	<b>133</b>
<b>附录：攻读博士学位期间发表的论文及成果 .....</b>	<b>135</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>137</b>



## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Summarization of noble metal nanomaterials .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Introduction of noble metal nanomaterials .....	1
1.1.2 Classification of noble metal nanomaterials .....	1
1.1.3 Basic properties and applications of noble metal nanomaterials .....	2
<b>1.2 Structural characteristic of noble metal nanocrystals.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Significance of controllable synthesis of noble metal nanocrystals .....</b>	<b>5</b>
1.3.1 Influence of size on the properties of noble metal nanocrystals .....	5
1.3.2 Influence of shape on the properties of noble metal nanocrystals .....	6
1.3.2.1 Influence on the catalysis .....	6
1.3.2.2 Influence on the surface plasmon resonance property .....	8
1.3.3 Influence of composition and structure on the properties of noble metal nanocrystals.....	11
<b>1.4 Research progress of controllable synthesis of noble metal nanocrystals ..</b>	<b>11</b>
1.4.1 Summarization of synthetic methods.....	11
1.4.2 Conclusions of synthetic results.....	13
<b>1.5 How to achieve the controllable synthesis of noble metal nanocrystals.....</b>	<b>16</b>
1.5.1 Control of size.....	17
1.5.2 Control of shape.....	18
<b>1.6 Objectives and contents of this dissertation .....</b>	<b>21</b>
<b>References .....</b>	<b>23</b>
<b>Chapter 2 Controllable synthesis of trisoctahedral gold nanocrystals</b>	
<b>with exposed high-index facets .....</b>	<b>39</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>2.2 Experimental section .....</b>	<b>40</b>

2.2.1 Reagents.....	40
2.2.2 Experimental procedures .....	40
2.2.3 Instruments.....	40
2.2.4 Measurement of electrochemical property.....	41
<b>2.3 Results and discussion .....</b>	<b>41</b>
2.3.1 Morphology and structural characterization of trisoctahedral gold nanocrystals .....	41
2.3.2 Optical property of trisoctahedral gold nanocrystals.....	45
2.3.3 Influence of the surfactant CTAC on the morphology of product.....	47
<b>2.4 Conclusions.....</b>	<b>48</b>
<b>References.....</b>	<b>49</b>
 <b>Chapter 3 Controllable synthesis of truncated gold nanodecahedrons</b>	
 .....	<b>53</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Experimental section .....</b>	<b>56</b>
3.2.1 Reagents.....	56
3.2.2 Experimental procedures .....	56
3.2.3 Instruments.....	57
<b>3.3 Results and discussion .....</b>	<b>57</b>
3.3.1 Growth process of truncated gold nanodecahedrons .....	57
3.3.2 Morphology and structural characterization of truncated gold nanodecahedrons.....	60
3.3.3 Roles of Au seeds and oleylamine .....	63
<b>3.4 Conclusions.....</b>	<b>65</b>
<b>References.....</b>	<b>66</b>
 <b>Chapter 4 Synthesis of small silver nanocubes in a hydrophobic solvent.....</b>	<b>73</b>
 <b>4.1 Introduction.....</b>	<b>73</b>
<b>4.2 Experimental section .....</b>	<b>74</b>
4.2.1 Reagents.....	74

4.2.2 Experimental procedures .....	74
4.2.3 Instruments.....	75
<b>4.3 Results and discussion .....</b>	<b>76</b>
4.3.1 Morphology and structural characterization of multiply twinned Ag nanocrystals without the involvement of oxidative etching .....	76
4.3.2 Morphology and structural characterization of single-crystal Ag nanocrystals with the involvement of oxidative etching.....	77
4.3.3 Growth mechanism of Ag nanocubes: oxidative etching .....	80
4.3.4 Influence of the amount of etchant .....	82
<b>4.4 Conclusions.....</b>	<b>83</b>
<b>References.....</b>	<b>84</b>
 <b>Chapter 5 Controllable synthesis and optical properties of Au@Ag core-shell nanocubes .....</b>	 <b>87</b>
<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>87</b>
<b>5.2 Experimental section .....</b>	<b>89</b>
5.2.1 Reagents.....	89
5.2.2 Experimental procedures .....	89
5.2.2.1 Synthesis of Au seeds (~11 nm).....	89
5.2.2.2 Synthesis of Ag nanocubes by using CTAC-Au seeds .....	90
5.2.2.3 Synthesis of Ag nanocubes by using CTAB-Au seeds .....	90
5.2.2.4 Synthesis of hollow nanostructures containing Au seeds in the interiors .....	91
5.2.3 Instruments.....	91
<b>5.3 Results and discussion .....</b>	<b>91</b>
5.3.1 Size-controlled synthesis and structural characterization of Au@Ag core-shell nanocubes.....	91
5.3.2 Influence of two surfactants (CTAB vs. CTAC) .....	94
5.3.2.1 Influence of CTAB on the synthesis of Au@Ag nanocubes.....	94
5.3.2.2 Influence of CTAB on the synthesis of Au seeds .....	96
5.3.2.3 Synthesis of Au@Ag nanocubes by using CTAB-Au seeds.....	97
5.3.2.4 Summarization of the influence of two surfactants (CTAB vs. CTAC) .....	98

5.3.3 Optical properties of Au@Ag core-shell nanocubes.....	99
5.3.3.1 Measurement of the critical shell-thickness at which the LSPR of the Au cores would be completely screened by the Ag shells .....	99
5.3.3.2 Construction of a model of Au@Ag core-shell nanostructures for DDA calculations .....	101
5.3.3.3 Optical properties of Au@Ag core-shell nanocubes with the length edge more than 20 nm.....	102
5.3.3.4 The relationship between the LSPR peak position and the edge length of the Au@Ag core-shell nanocubes .....	104
5.3.4 Further structural transformation of the Au@Ag core-shell nanocubes ...	105
5.3.4.1 Hollow Au-Ag nanostructures containing Au seeds in the interiors transformed from the Au@Ag core-shell nanocubes.....	105
5.3.4.2 Au seeds obtained by dissolving the Ag shell of the Au@Ag core-shell nanocubes.....	107
<b>5.4 Conclusions.....</b>	<b>108</b>
<b>References.....</b>	<b>109</b>
 <b>Chapter 6 Twin-crystal nature of the branched Cu<sub>2</sub>O micro-/nano-crystals .....</b>	 <b>115</b>
<b>6.1 Introduction.....</b>	<b>115</b>
<b>6.2 Experimental section .....</b>	<b>116</b>
6.2.1 Reagents.....	116
6.2.2 Experimental procedures .....	117
6.2.2.1 Preparation of the three electrodes and the electrolyte .....	117
6.2.2.2 Synthesis of Cu <sub>2</sub> O micro-/nano-crystals via electrodeposition .....	117
6.2.3 Instruments.....	118
<b>6.3 Results and discussion .....</b>	<b>118</b>
6.3.1 Synthesis of Cu <sub>2</sub> O micro-/nano-crystals with various shapes by tuning the concentration of the electrolyte.....	118
6.3.2 Synthesis of Cu <sub>2</sub> O micro-/nano-crystals with various shapes by tuning the current density applied during electrodeposition.....	119
6.3.3 Structural nature of the branched Cu <sub>2</sub> O micro-/nano-crystal .....	121
6.3.4 Growth mechanism of the branched Cu <sub>2</sub> O micro-/nano-crystals .....	126
<b>6.4 Conclusions.....</b>	<b>128</b>

<b>References .....</b>	<b>129</b>
<b>Summary and outlook .....</b>	<b>133</b>
<b>Appendix: List of publications and patent during Ph. D study .....</b>	<b>135</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>137</b>

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

贵金属纳米材料因其独特的催化性质、电学性质和光学性质，已经成为纳米科技领域中最富有活力的分支学科，从而受到了研究者们极为广泛的关注。研究表明，这些性质通常与贵金属纳米晶体的尺寸、形貌（或晶面）、组成和表面结构等因素密切相关。因此，对贵金属纳米晶体尺寸和形貌的可控合成是对其相关性质研究和将其在各领域应用的前提和基础。而在这些影响因素中，纳米晶的形貌和表面结构对其性质的调控更是研究的热点。例如，近期对具有高能面和高指数面贵金属纳米晶的控制合成及相关性质的研究成为了贵金属纳米材料这一领域的新焦点。与此同时，双金属纳米材料（尤其是具有核壳结构的）也受到了广泛关注和深入研究，这主要是因为它为材料光学性质和催化性质的调控提供了一种新的方式。对于核壳结构纳米晶体尺寸和壳层厚度的精确控制不仅是对合成技术的挑战，更是对其某些物理化学性质临界变化值研究的关键。此外，对于贵金属纳米晶成核和生长机理的研究一直以来也备受瞩目。本论文选取贵金属纳米材料中最具代表性的金属金（Au）和银（Ag）作为研究对象，对纳米晶形貌和尺寸的控制、核壳结构壳层厚度的精确控制、晶体表面结构分析、表面等离子共振性质及晶体生长机理等方面的研究展开了相关工作，主要获得了以下结果或结论：

1) 通过一种非常简单的液相化学还原法在室温下成功合成了具有高指数晶面（如{221}）的二十四面体 Au 纳米晶，这种结构的 Au 纳米晶在电化学行为上既不同于各种低指数表面裸露的单晶金电极，也不同于普通的多晶金电极。这也是用湿化学法制备高指数金属纳米晶的首次报道。

2) 通过晶种法在有机相中成功合成了具有特殊削角结构的十面体 Au 纳米晶，这种结构的削角面全是高能{110}晶面。这一实验结果丰富了以 AuCl/oleylamine 为前驱物合形成貌各异的 Au 纳米晶的研究工作。这种 Au 纳米晶表面存在的大量高活性{110}面使其有望在催化等领域得到应用。

3) 通过多步晶种法合成了尺寸非常均匀的 Au 纳米球，并在此基础上实现了对 Au@Ag 核壳纳米立方体尺寸和壳层厚度的精确控制。经过系统地研究不同 Ag 壳层厚度下 Au@Ag 纳米立方体的表面等离子共振性质，我们发现：当 Ag

壳层厚度大于某个临界值——3 nm 的时候，Au 核的表面等离子共振将被 Ag 壳完全屏蔽。

4) 在晶体生长机理方面，我们将单晶 Ag 纳米晶合成过程中的氧化刻蚀机理由亲水体系推广至疏水体系，并控制合成了边长约 13.5 nm 的 Ag 纳米立方体，而这一尺寸的 Ag 纳米立方体在亲水体系的合成中很难获得。

在本论文的最后一章，我们还介绍了通过电化学沉积法可控合成出具有不同形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  微/纳米晶。影响  $\text{Cu}_2\text{O}$  微/纳米晶尺寸和形貌的主要因素包括：电解质（ $\text{CuSO}_4$  水溶液）的浓度、沉积电流密度和沉积时间等。非常有趣的是，当沉积电流密度极低时，可以得到两种奇特的“花状”  $\text{Cu}_2\text{O}$  微/纳米结构。通过仔细分析和研究它们电子衍射点的强度，我们首次提出这两种基于多面体的花状  $\text{Cu}_2\text{O}$  结构实际上具有多重孪晶的本质。

**关键词：** 金纳米晶体 银纳米晶体 金-银核壳纳米结构 可控合成 表面等离子共振性质



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库